

S34,728

Rec'd PCT/PTO 12 MAY 2005

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2004年5月27日 (27.05.2004)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2004/044934 A1(51)国際特許分類⁷:

H01G 4/33

都中央区日本橋一丁目13番1号TDK株式会社内Tokyo(JP).舟庭浩(FUNAKUBO,Hiroshi)[JP/JP];〒216-0006神奈川県川崎市宮前区宮前平1-3-5-4-305 Kanagawa(JP).

(21)国際出願番号:

PCT/JP2003/014305

(22)国際出願日: 2003年11月11日 (11.11.2003)

(25)国際出願の言語:

日本語

(74)代理人: 前田均, 外(MAEDA,Hitoshi et al.); 〒101-0064東京都千代田区猿楽町2丁目1番1号桐山ビル2階前田・西出國際特許事務所Tokyo(JP).

(26)国際公開の言語:

日本語

(81)指定国(国内): CN, KR, US.

(30)優先権データ:

特願2002-328570

2002年11月12日 (12.11.2002) JP

(84)指定国(広域): ヨーロッパ特許(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): TDK株式会社(TDK CORPORATION)[JP/JP]; 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号Tokyo(JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

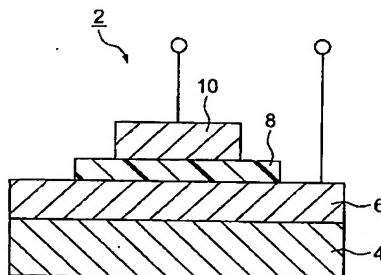
(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 坂下幸雄(SAKASHITA,Yukio)[JP/JP]; 〒103-8272 東京

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: THIN FILM CAPACITOR FOR REDUCING POWER SUPPLY NOISE

(54)発明の名称: 電源ノイズ低減用薄膜コンデンサ



(57) Abstract: A decoupling capacitor connected with a power supply in order to reduce power supply noise. The capacitor has a dielectric thin film (8) composed of a layer compound of bismuth having c-axis oriented substantially perpendicularly to the surface of a substrate for forming the thin film. The layer compound of bismuth has a composition formula represented by $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ or $Bi_2A_{m-1}B_mO_{3m+3}$, wherein the symbol m is a positive number, the symbol A is at least one element selected from Na, K, Pb, Ba, Sr, Ca and Bi, and the symbol B is at least one element selected from Fe, Co, Cr, Ga, Ti, Nb, Ta, Sb, V, Mo and W.

(57)要約:

電源に接続され、電源ノイズを低減するためのデカップリングコンデンサである。コンデンサが、誘電体薄膜8を有し、誘電体薄膜8が、c軸が薄膜形成用基板面に対して実質的に垂直に配向しているビスマス層状化合物で構成され、ビスマス層状化合物が、組成式: $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ 、または $Bi_2A_{m-1}B_mO_{3m+3}$ で表され、前記組成式中の記号mが正数、記号AがNa、K、Pb、Ba、Sr、CaおよびBiから選ばれる少なくとも1つの元素、記号BがFe、Co、Cr、Ga、Ti、Nb、Ta、Sb、V、MoおよびWから選ばれる少なくとも1つの元素である。

WO 2004/044934 A1

明細書

電源ノイズ低減用薄膜コンデンサ

技術分野

【0001】

本発明は、デカップリングコンデンサおよびバイパスコンデンサなどのように、電源ノイズを低減するためなどの用途に用いられる電源ノイズ低減用薄膜コンデンサに関する。

背景技術

【0002】

半導体集積回路（LSI）に急激な負荷が作用すると、電源とLSIの配線間に存在する寄生抵抗と寄生インダクタンスにより電圧降下が生じる。この電圧降下は、寄生抵抗および寄生インダクタンスが大きくなるほど大きくなると共に、負荷電流の変動時間が短いほど大きくなる。

【0003】

近年、LSIの動作周波数の高周波化に伴い、クロックの立ち上がり時間が非常に短くなっているため、電圧降下もますます大きくなる傾向にあり、LSIの誤動作を引き起こしやすい。

【0004】

このような誤動作を防止すると共に、電源ノイズ（スイッチングノイズを含む）による誤動作を防止するために、デカップリングコンデンサを電源に並列に接続し、電源ラインのノイズインピーダンスを低減する方法が採用されている。

【0005】

要求される電源インピーダンスは、駆動電圧に比例し、LSI当たりの集積数、スイッチング電流および駆動周波数に反比例する。したがって、近年のLSIの高集積化、低電圧化、広周波数化に伴い、電源インピーダンスは、急激に小さくなることが要求されている。電源インピーダンスを小さくするには、デカップリングコンデンサの低インダクタンス化と大容量化が必要である。したがって、デ

カップリングコンデンサの機能を最大限に發揮させるために、デカップリングコンデンサは、できる限りLSIの近くに配置し、低インダクタンス化を図る必要がある。

【0006】

デカップリングコンデンサとしては、電解コンデンサや積層セラミックコンデンサが用いられるが、これらのコンデンサは、比較的にサイズが大きく、LSIの近くに設置することが物理的に困難である。そこで、たとえば特許文献1：特開2001-15382号公報に示すようにな薄膜コンデンサが提案されている。

【0007】

しかしながら、前記の特許文献1などに記載してある薄膜コンデンサでは、誘電体薄膜として、PZT、PLZT、(Ba, Sr)TiO₃ (BST)、Ta₂O₅などの誘電体薄膜を用いていることから、高温での温度特性に難点を有する。たとえばBSTでは、80°Cでの静電容量が、20°Cでの静電容量に比較して、-1000~-4000 ppm/°Cの温度変化を示し、温度特性が悪いことが、80°C以上の高温になることもあるLSIの近くに配置する際には難点となる。

【0008】

また、これらの従来の誘電体薄膜は、誘電体薄膜の厚みが薄くなる（たとえば100nm以下）と、誘電率が低下する傾向にある。さらに、これらの従来の誘電体薄膜は、その表面平滑性にも難点を有し、誘電体薄膜の厚みを薄くすると、絶縁不良などが生じやすいと言う課題もある。すなわち、従来の薄膜コンデンサでは、小型化および大容量化にも限界があった。

【0009】

さらにまた、これらの従来の誘電体薄膜は、誘電体薄膜の厚みを薄くすると、たとえば100kV/cmの電界を加えた場合に、静電容量が大きく低下すると言う課題も有する。

【0010】

なお、非特許文献1：「ビスマス層状構造強誘電体セラミックスの粒子配向とその圧電・焦電材料への応用」竹中正、京都大学工学博士論文（1984）の第

3章の第23～77頁に示すように、組成式：(Bi₂O₃)²⁺(A_{m-1}B_mO_{3m+1})²⁻、またはBi₂A_{m-1}B_mO_{3m+3}で表され、前記組成式中の記号mが1～8の正数、記号AがNa、K、Pb、Ba、Sr、CaおよびBiから選ばれる少なくとも1つの元素、記号BがFe、Co、Cr、Ga、Ti、Nb、Ta、Sb、V、MoおよびWから選ばれる少なくとも1つの元素である組成物が、焼結法により得られるバルクのビスマス層状化合物誘電体を構成すること自体は知られている。

【0011】

しかしながら、この文献には、上記の組成式で表される組成物を、どのような条件（たとえば基板の面と化合物のc軸配向度との関係）で薄膜化（たとえば1μm以下）した場合に、薄くしても、比較的高誘電率かつ低損失を与えることができ、リーク特性に優れ、耐圧が向上し、誘電率の温度特性に優れ、表面平滑性にも優れる薄膜を得ることができるかについては、何ら開示されていなかった。

発明の開示

【0012】

本発明は、このような実状に鑑みてなされ、たとえばLSIの近くに配置することが可能なほどにサイズが小型であり、高温でも特性変化が少なく、しかもバイアス依存性が少なく、大容量かつ低誘電損失で、たとえばデカップリングコンデンサやバイパスコンデンサなどのように電源ノイズ低減用薄膜コンデンサとして用いて好適なコンデンサを提供することを目的とする。

【0013】

本発明者は、コンデンサに用いられる誘電体薄膜の材質とその結晶構造について鋭意検討した結果、特定組成のビスマス層状化合物を用い、しかも該ビスマス層状化合物のc軸（[001]方位）を薄膜形成用基板面に対して垂直に配向させて誘電体薄膜を構成することで、電源ノイズ低減用薄膜コンデンサとして用いて好適なコンデンサを提供できることを見出した。すなわち本発明者は、薄膜形成用基板面に対してビスマス層状化合物のc軸配向膜（薄膜法線がc軸に平行）を形成することにより、薄くしても、比較的高誘電率かつ低損失（tanδが低い）であり、誘電率の温度特性に優れ、表面平滑性にも優れる誘電体薄膜を実現

できることを見出した。

【0014】

本発明に係るコンデンサは、

電源に接続され、電源ノイズを低減するための電源ノイズ低減用薄膜コンデンサであって、

前記コンデンサが、誘電体薄膜を有し、

前記誘電体薄膜が、c軸が薄膜形成用基板面に対して実質的に垂直に配向しているビスマス層状化合物で構成され、

該ビスマス層状化合物が、組成式： $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ 、または $Bi_2A_{m-1}B_mO_{3m+3}$ で表され、前記組成式中の記号mが正数、記号AがNa、K、Pb、Ba、Sr、CaおよびBiから選ばれる少なくとも1つの元素、記号BがFe、Co、Cr、Ga、Ti、Nb、Ta、Sb、V、MoおよびWから選ばれる少なくとも1つの元素であることを特徴とする。

【0015】

好ましくは、前記コンデンサが、電源と集積回路との間に並列に接続されるデカップリングコンデンサである。あるいは、前記コンデンサは、バイパスコンデンサであっても良い。

【0016】

好ましくは、前記コンデンサが、集積回路チップ（LSI）に接触して配置される。本発明のコンデンサは、小型であると共に温度特性に優れるので、集積回路チップに接触させて配置することも可能である。

【0017】

あるいは、前記コンデンサは、LSIと回路基板との間に配置されても良い。LSIと回路基板との間の間隔が小さい場合でも、本発明のコンデンサは、小さいので、LSIと回路基板との間に配置されることが可能である。

【0018】

あるいは、本発明のコンデンサは、回路基板の凹部に埋め込んで装着されても良く、あるいは回路基板の表面に装着されても良く、回路基板の内部に一体化して形成されても良く、接続用ソケットの内部または表面に配置されても良い。い

ずれの場合でも、本発明のコンデンサは、小型であるために、どのような箇所にも配置することができる。

【0019】

好ましくは、前記コンデンサは、前記薄膜形成用基板上に形成してある下部電極と、前記下部電極の上に形成される前記誘電体薄膜と、前記誘電体薄膜の上に形成される上部電極とを有する薄膜コンデンサである。これらの下部電極、誘電体薄膜および上部電極は、薄膜形成用基板の表面に薄膜形成法により形成される。あるいは、前記コンデンサは、電極を介して前記誘電体薄膜が複数積層してある積層構造を有しても良い。

なお、本発明のコンデンサは、薄膜形成用基板の表面に薄膜形成方法により作成した後に、ダイサーなどで切断後、チップ化されて、集積回路、回路基板（中間回路基板、中間接続部材などを含む）やソケットなどに半田接着あるいは埋め込まれることができる。または、本発明のコンデンサは、薄膜形成方法により、LSI、回路基板、ソケットなどに直接に形成されても良い。

【0020】

前記薄膜形成用基板としては、特に限定されず、単結晶材料が好ましいが、アモルファス材料、またはポリイミドなどの合成樹脂などで構成されていてもよい。薄膜形成用基板の上に形成される下部電極は、[100]方位に形成してあることが好ましい。下部電極を[100]方位に形成することで、その上に形成される誘電体薄膜を構成するビスマス層状化合物のc軸を、薄膜形成用基板面に対して垂直に配向させることができる。

【0021】

本発明では、ビスマス層状化合物のc軸が薄膜形成用基板面に対して垂直に100%配向していること、すなわちビスマス層状化合物のc軸配向度が100%であることが特に好ましいが、必ずしもc軸配向度が100%でなくてもよい。好ましくは、前記ビスマス層状化合物のc軸配向度が80%以上である。

【0022】

好ましくは、前記ビスマス層状化合物を構成する組成式中のmが、1～7のいずれか、さらに好ましくは、1～5のいずれかである。製造が容易だからである。

【0023】

好ましくは、前記ビスマス層状化合物が、希土類元素（S_c、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuから選ばれる少なくとも1つの元素）を含む。

【0024】

本発明に係るコンデンサの誘電体薄膜の製造方法は、特に限定されないが、たとえば、立方晶、正方晶、斜方晶、単斜晶などの[100]方位などに配向している薄膜形成用基板を用いて、組成式：(Bi₂O₃)²⁺(Am-1B_mO_{3m+1})²⁻、またはBi₂Am-1B_mO_{3m+3}で表され、前記組成式中の記号mが正数、記号AがNa、K、Pb、Ba、Sr、CaおよびBiから選ばれる少なくとも1つの元素、記号BがFe、Co、Cr、Ga、Ti、Nb、Ta、Sb、V、MoおよびWから選ばれる少なくとも1つの元素であるビスマス層状化合物を主成分として有する誘電体薄膜を形成することにより、製造することができる。

【0025】

上記組成のビスマス層状化合物がc軸配向して構成される誘電体薄膜は、その膜厚を薄くしても、比較的に高誘電率（たとえば比誘電率が100超）かつ低損失（tan δが0.02以下）であり、リーク特性に優れ（たとえば電界強度50kV/cmで測定したリーク電流が1×10⁻⁷A/cm²以下、ショート率が10%以下）、耐圧が向上し（たとえば1000kV/cm以上）、誘電率の温度特性に優れ（たとえば温度に対する誘電率の平均変化率が、基準温度25°Cで、±200ppm/°C以内）、表面平滑性にも優れる（たとえば表面粗さRaが2nm以下）。

【0026】

また、本発明に係るコンデンサの誘電体薄膜は、薄くしても比較的高誘電率を保つことができ、しかも表面平滑性が良好なので、単層でも大容量化が可能であると共に、多層に積層し、さらに大容量化を図ることも可能である。

【0027】

さらに、本発明のコンデンサは、周波数特性に優れ（たとえば特定温度下における高周波領域1MHzでの誘電率の値と、それよりも低周波領域の1kHzで

の誘電率の値との比が、絶対値で 0.9 ~ 1.1) 、電圧特性にも優れる (たとえば特定周波数下における測定電圧 0.1 V での誘電率の値と、測定電圧 5 V での誘電率の値との比が、絶対値で 0.9 ~ 1.1) 。

【0028】

さらにまた、本発明のコンデンサは、静電容量の温度特性に優れる (温度に対する静電容量の平均変化率が、基準温度 25 °C で、±200 ppm/°C 以内) 。

【0029】

なお、本発明でいう「薄膜」とは、各種薄膜形成法により形成される厚さ 0.2 nm から数 μ m 程度の材料の膜をいい、焼結法により形成される厚さ数百 μ m 程度以上の厚膜のバルク (塊) を除く趣旨である。薄膜には、所定の領域を連続的に覆う連続膜の他、任意の間隔で断続的に覆う断続膜も含まれる。薄膜は、薄膜形成用基板面の一部に形成してあってもよく、あるいは全部に形成してあってもよい。

図面の簡単な説明

【0030】

以下、本発明を図面に示す実施例に基づき詳細に説明する。

図 1 は本発明の一実施形態に係るコンデンサの概略断面図である。

図 2 は図 1 に示すコンデンサの用途を示す回路図である。

図 3 は図 1 に示すコンデンサの配置位置の例を示す概略図である。

図 4 は本発明の実施例に係るコンデンサの周波数特性を表すグラフである。

図 5 は本発明の実施例に係るコンデンサの電圧特性を表すグラフである。

発明を実施するための最良の態様

【0031】

第 1 実施形態

図 1 に示す本実施形態に係る電源ノイズ低減用薄膜コンデンサ 2 は、誘電体薄膜を単層で形成する薄膜コンデンサである。このコンデンサ 2 は、たとえば図 2 に示すように、デカップリングコンデンサ 2a として用いられても良く、あるいはバイパスコンデンサとして用いられても良い。

【0032】

図 2 に示すように、デカップリングコンデンサ 2a は、電源 20 と半導体集積

回路（L S I）22との間に並列に接続され、電源ノイズを低減する。また、本発明のコンデンサがバイパスコンデンサとして用いられる場合でも、電源ノイズを低減することができる。

【0033】

図1に示すように、コンデンサ2は、薄膜形成用基板4を有し、この薄膜形成用基板4の上には下部電極薄膜6が形成されている。下部電極薄膜6の上には誘電体薄膜8が形成されている。誘電体薄膜8の上には上部電極薄膜10が形成されている。

【0034】

薄膜形成用基板4としては、格子整合性の良い単結晶（たとえば、SrTiO₃ 単結晶、MgO 单結晶、LaAlO₃ 単結晶など）、アモルファス材料（たとえば、ガラス、溶融石英、SiO₂ / Siなど）、合成樹脂（たとえばポリイミド樹脂）、その他の材料（たとえば、ZrO₂ / Si、CeO₂ / Siなど）などで構成される。特に、立方晶、正方晶、斜方晶、单斜晶などの[100]方位などに配向している薄膜形成用基板で構成していることが好ましい。薄膜形成用基板4の厚みは、特に限定されず、たとえば10～1000μm程度である。

【0035】

薄膜形成用基板4に格子整合性の良い単結晶を用いる場合の下部電極薄膜6としては、たとえば、CaRuO₃ やSrRuO₃ などの導電性酸化物、あるいはPtやRuなどの貴金属で構成してあることが好ましく、より好ましくは[100]方位に配向した導電性酸化物あるいは貴金属で構成される。薄膜形成用基板4として[100]方位に配向しているものを用いると、その表面に[100]方位に配向した導電性酸化物あるいは貴金属を形成することができる。下部電極薄膜6を[100]方位に配向した導電性酸化物あるいは貴金属で構成することで、下部電極薄膜6上に形成される誘電体薄膜8の[001]方位への配向性、すなわちc軸配向性が高まる。このような下部電極薄膜6は、通常の薄膜形成法で作製されるが、たとえばスペッタリング法やパルスレーザー蒸着法（PLD）等の物理的蒸着法において、下部電極薄膜6が形成される薄膜形成用基板4の温度を、好ましくは300°C以上、より好ましくは500°C以上として形成するこ

とが好ましい。

【0036】

薄膜形成用基板4にアモルファス材料を用いる場合の下部電極薄膜6としては、たとえばITOなどの導電性ガラスで構成することもできる。薄膜形成用基板4に格子整合性の良い単結晶を用いた場合、その表面に[100]方位に配向した下部電極薄膜6を形成することが容易であり、これにより、該下部電極薄膜6上に形成される誘電体薄膜8のc軸配向性が高まりやすい。しかしながら、薄膜形成用基板4にガラスなどのアモルファス材料を用いても、c軸配向性が高められた誘電体薄膜8を形成することは可能である。この場合、誘電体薄膜8の成膜条件を最適化する必要がある。

【0037】

他の下部電極薄膜6としては、たとえば、金(Au)、パラジウム(Pd)、銀(Ag)などの貴金属またはそれらの合金の他、ニッケル(Ni)、銅(Cu)などの卑金属またはそれらの合金を用いることができる。

【0038】

下部電極薄膜6の厚みは、特に限定されないが、好ましくは10～1000nm、より好ましくは50～100nm程度である。

【0039】

上部電極薄膜10としては、前記下部電極薄膜6と同様の材質で構成することができる。また、その厚みも同様とすればよい。

【0040】

誘電体薄膜8は、本発明の薄膜容量素子用組成物の一例であり、組成式： $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ 、または $Bi_2A_{m-1}B_mO_{3m+3}$ で表されるビスマス層状化合物を含有する。一般に、ビスマス層状化合物は、(m-1)個の ABO_3 で構成されるペロブスカイト格子が連なった層状ペロブスカイト層の上下を、一対のBiおよびOの層でサンドイッチした層状構造を示す。本実施形態では、このようなビスマス層状化合物の[001]方位への配向性、すなわちc軸配向性が高められている。すなわち、ビスマス層状化合物のc軸が、薄膜形成用基板4に対して垂直に配向するように誘電体薄膜8が形成されている。

【0041】

本発明では、ビスマス層状化合物のc軸配向度が100%であることが特に好ましいが、必ずしもc軸配向度が100%でなくてもよく、ビスマス層状化合物の、好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上、さらに好ましくは95%以上がc軸配向していればよい。たとえば、ガラスなどのアモルファス材料で構成される薄膜形成用基板4を用いてビスマス層状化合物をc軸配向させる場合には、該ビスマス層状化合物のc軸配向度が、好ましくは80%以上であればよい。また、後述する各種薄膜形成法を用いてビスマス層状化合物をc軸配向させる場合には、該ビスマス層状化合物のc軸配向度が、好ましくは90%以上、より好ましくは95%以上であればよい。

【0042】

ここでいうビスマス層状化合物のc軸配向度(F)とは、完全にランダムな配向をしている多結晶体のc軸のX線回折強度をP0とし、実際のc軸のX線回折強度をPとした場合、 $F\ (%) = (P - P_0) / (1 - P_0) \times 100$ … (式1)により求められる。式1でいうPは、(001)面からの反射強度I(001)の合計 $\Sigma I(001)$ と、各結晶面(hk1)からの反射強度I(hk1)の合計 $\Sigma I(hk1)$ との比($\{\Sigma I(001) / \Sigma I(hk1)\}$)であり、P0についても同様である。但し、式1ではc軸方向に100%配向している場合のX線回折強度Pを1としている。また、式1より、完全にランダムな配向をしている場合($P = P_0$)には、F=0%であり、完全にc軸方向に配向をしている場合($P = 1$)には、F=100%である。

【0043】

なお、ビスマス層状化合物のc軸とは、一対の(Bi₂O₂)²⁺層同士を結ぶ方向、すなわち[001]方位を意味する。このようにビスマス層状化合物をc軸配向させることで、誘電体薄膜8の誘電特性が最大限に発揮される。すなわち、誘電体薄膜8の膜厚をたとえば100nm以下と薄くしても、比較的高誘電率かつ低損失(tanδが低い)を与えることができ、リーク特性に優れ、耐圧が向上し、誘電率の温度特性に優れ、表面平滑性にも優れる。tanδが減少すれば、損失Q(1/tanδ)値は上昇する。

【0044】

上記式中、記号mは正数であれば特に限定されない。

【0045】

なお、記号mが偶数であると、c面と平行に鏡映面を持つため、該鏡映面を境として自発分極のc軸方向成分は互いにうち消し合って、c軸方向に分極軸を有さないこととなる。このため、常誘電性が保持されて、誘電率の温度特性が向上するとともに、低損失 ($\tan \delta$ が低い) が実現される。

【0046】

上記式中、記号Aは、Na、K、Pb、Ba、Sr、CaおよびBiから選ばれる少なくとも1つの元素で構成される。なお、記号Aを2つ以上の元素で構成する場合において、それらの比率は任意である。

【0047】

上記式中、記号Bは、Fe、Co、Cr、Ga、Ti、Nb、Ta、Sb、V、MoおよびWから選ばれる少なくとも1つの元素で構成される。なお、記号Bを2つ以上の元素で構成する場合において、それらの比率は任意である。

本発明において、特に好ましくは、ビスマス層状化合物が、化学式： $Ca_x Sr_{(1-x)} Bi_4 Ti_4 O_{15}$ で表され、前記化学式中のxが $0 \leq x \leq 1$ である。この組成の場合に、特に温度特性が向上する。

【0048】

誘電体薄膜8には、前記ビスマス層状化合物に対し、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuから選ばれる少なくとも1つの元素Re (Yを含む希土類元素) をさらに有していることが好ましい。希土類元素による置換量は、mの値により異なるが、たとえばm=3の場合、組成式： $Bi_2 A_{2-x} Re_x B_3 O_{12}$ において、好ましくは $0.4 \leq x \leq 1.8$ 、より好ましくは $1.0 \leq x \leq 1.4$ である。希土類元素をこの範囲で置換することで、誘電体薄膜8のキュリー温度（強誘電体から常誘電体への相転移温度）を好ましくは-100°C以上100°C以下、より好ましくは-50°C以上50°C以下に收めることが可能となる。キュリー点が-100°C～+100°Cであると、誘電体薄膜8の誘電率が上昇する。キュリー温度

は、DSC（示差走査熱量測定）などによっても測定することができる。なお、キュリ一点が室温（25°C）未満になると、 $\tan \delta$ がさらに減少し、その結果、損失Q値がさらに上昇する。

【0049】

また、たとえばmが偶数であるm=4の場合、組成式：Bi₂As_xRe_xB₄O₁₅において、好ましくは0.01≤x≤2.0、より好ましくは0.1≤x≤1.0である。

【0050】

なお、誘電体薄膜8は、希土類元素Reを有していないとも、後述するようにリーク特性に優れるものではあるが、Re置換によりリーク特性を一層優れたものとすることができます。

【0051】

たとえば、希土類元素Reを有していない誘電体薄膜8では、電界強度50kV/cmで測定したときのリーク電流を、好ましくは $1 \times 10^{-7} A/cm^2$ 以下、より好ましくは $5 \times 10^{-8} A/cm^2$ 以下とすることができ、しかもショート率を、好ましくは10%以下、より好ましくは5%以下とすることができる。

【0052】

これに対し、希土類元素Reを有している誘電体薄膜8では、同条件で測定したときのリーク電流を、好ましくは $5 \times 10^{-8} A/cm^2$ 以下、より好ましくは $1 \times 10^{-8} A/cm^2$ 以下とすることができ、しかもショート率を、好ましくは5%以下、より好ましくは3%以下とすることができる。

【0053】

誘電体薄膜8は、真空蒸着法、高周波スパッタリング法、パルスレーザー蒸着法（PLD）、MOCVD（Metal Organic Chemical Vapor Deposition）法、液相法（CSD法）などの各種薄膜形成法を用いて形成することができる。誘電体薄膜8を、特に低温で成膜する必要がある場合には、プラズマCVD、光CVD、レーザーCVD、光CSD、レーザーCSD法が好ましい。

【0054】

本実施形態では、特定方位（[100]方位等）に配向している薄膜形成用基

板等を用いて誘電体薄膜8を形成する。製造コストを低下させる観点からは、アモルファス材料で構成された薄膜形成用基板4を用いることがより好ましい。このようにして形成された誘電体薄膜8を用いれば、特定組成のビスマス層状化合物がc軸配向して構成される。このような誘電体薄膜8およびこれを用いた薄膜コンデンサ2では、誘電体薄膜の膜厚をたとえば200nm以下と薄くしても、比較的高誘電率かつ低損失を与えることができ、リーク特性に優れ、耐圧が向上し、誘電率の温度特性に優れ、表面平滑性にも優れる。

【0055】

誘電体薄膜8を薄くすることができるので、コンデンサ2の高容量化と、小型化とを同時に実現することができる。本実施形態では、コンデンサ2における薄膜形成用基板および電極を含む全体の厚みを、10～100μm程度に薄くすることが可能である。

【0056】

また、誘電体薄膜8は、特に高温での温度特性に優れ、高温（たとえば120°C）においても、誘電率の変化が少ない。このため、この誘電体薄膜8を有するコンデンサ2は、たとえばデカップリングコンデンサとして、図3に示すように、LSI22と中間回路基板24との間で、LSIに密着して配置することができる。LSI22と中間回路基板24との間は、半田バンプにより接続され、その隙間が小さくなる傾向にあるが、このコンデンサ2の厚みは、極めて薄いので、その間に装着することができる。

【0057】

しかも、LSI22は、高温になることがあるが、コンデンサ2の誘電体薄膜は、温度特性に優れているので、高温でも特性変化が少なく、ノイズ低減効果に優れている。

【0058】

なお、本発明は、上述した実施形態に限定されるものではなく、本発明の範囲内で種々に改変することができる。

たとえば、コンデンサ2の配置位置は、図3に示すLSI22と中間回路基板24との間に限定されず、回路基板24またはマザーボード（回路基板）28の

凹部に埋め込んで装着されても良く、あるいは回路基板24または28の表面に装着されても良く、回路基板24または28の内部に一体化して形成されても良く、接続用ソケット26の内部に配置されても良い。いずれの場合でも、本発明のコンデンサは、小型であるために、どのような箇所にも配置することができる。本発明のコンデンサは、このようにLSIの近傍に配置できるので、低インダクタンス化が可能である。

なお、本発明のコンデンサは、LSI22、中間回路基板24、マザーボード28などに直接に形成しても良い。

【0059】

また、誘電体薄膜8は、薄膜形成用基板の表面に電極膜を介して多層に積層しても良い。本発明に係るコンデンサの誘電体薄膜は、表面平滑性に優れているので、薄くしても絶縁性および耐圧性に優れ、従来よりも多数の積層が可能である。

【0060】

【実施例】

以下、本発明を、さらに詳細な実施例に基づき説明するが、本発明は、これら実施例に限定されない。

【0061】

実施例1

下部電極薄膜となるSrRuO₃を[100]方位にエピタキシャル成長させたSrTiO₃単結晶基板((100) SrRuO₃ // (100) SrTiO₃)を700°Cに加熱した。次に、SrRuO₃下部電極薄膜の表面に、Ca(C₁₁H₁₉O₂)₂(C₈H₂₃N₅)₂、Sr(C₁₁H₁₉O₂)₂(C₈H₂₃N₅)₂、Bi(CH₃)₃及びTi(O-i-C₃H₇)₄を原料に用い、MOCVD法にて、膜厚約100nmのCa_xSr_(1-x)Bi₄Ti₄O₁₆薄膜(誘電体薄膜)を、x=0, 1と変化させて複数形成した。xの値の制御は、Ca原料およびSr原料のキャリアガス流量を調整することにより行った。

なお、上記化学式において、x=0の時には、SrBi₄Ti₄O₁₆薄膜(SBTi薄膜/組成式: Bi₂A_{m-1}B_mO_{3m+3}において、記号m=4、記号A₃=Sr+Bi₂および記号B₄=Ti₄として表される)となる。また、x=1の時

には、 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 薄膜（CBTi薄膜／組成式： $\text{Bi}_2\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m}$ ₊₃において、記号 $m=4$ 、記号 $A_3=\text{Ca}+\text{Bi}_2$ および記号 $B_4=\text{Ti}_4$ として表される）となる。

【0062】

これらの誘電体薄膜の結晶構造をX線回折（XRD）測定したところ、[001]方位に配向していること、すなわちSrTiO₃単結晶基板表面に対して垂直にc軸配向していることが確認できた。また、これらの誘電体薄膜の表面粗さ（Ra）を、JIS-B0601に準じて、AFM（原子間力顕微鏡、セイコーアンスツルメンツ社製、SPI3800）で測定した。

【0063】

次に、これらの誘電体薄膜の表面に、0.1mmφのPt上部電極薄膜をスパッタリング法により形成し、薄膜コンデンサのサンプルを作製した。

【0064】

得られたコンデンササンプルの電気特性（誘電率、tanδ、損失Q値、リーク電流、耐圧）および誘電率の温度特性を評価した。

誘電率（単位なし）は、コンデンササンプルに対し、デジタルLCRメータ（YHP社製4274A）を用いて、室温（25°C）、測定周波数100kHz（AC20mV）の条件で測定された静電容量と、コンデンササンプルの電極寸法および電極間距離とから算出した。

tanδは、上記静電容量を測定した条件と同一条件で測定し、これに伴って損失Q値を算出した。

【0065】

リーク電流特性（単位はA/cm²）は、電界強度50kV/cmで測定した。

【0066】

誘電率の温度特性は、コンデンササンプルに対し、上記条件で誘電率を測定し、基準温度を25°Cとしたとき、-55～+150°Cの温度範囲内での温度に対する誘電率の平均変化率（Δε）を測定し、温度係数（ppm/°C）を算出した。耐圧（単位はkV/cm）は、リーク特性測定において、電圧を上昇させることにより測定した。

これらの結果を表1に示す。

【0067】

【表1】

	x	基板の面方位	膜の配向方向	膜厚(nm)	表面粗さRa(nm)	耐圧(kV/cm)	リーケ電流(A/cm ²)	誘電率	温度係数(ppm/°C)	tan δ	損失Q値
実施例1	0	[100]	[001]	100	<2	>1000	<1×10 ⁻⁷	200	-150	<0.02	>50
実施例1	1	[100]	[001]	100	<2	>1000	<1×10 ⁻⁷	230	90	<0.02	>50

表1

【0068】**評価**

表1に示すように、実施例1で得られたビスマス層状化合物のc軸配向膜は、耐圧が1000kV/cm以上に高く、リーク電流が 1×10^{-7} 以下程度に低く、誘電率が200以上で、 $\tan \delta$ が0.02以下であり、損失Q値も50以上であることが確認できた。これにより、より一層の薄膜化が期待でき、ひいては薄膜コンデンサとしての高容量化も期待できる。

【0069】

また、実施例1では、温度係数が±150ppm/°C以下と非常に小さいのに、誘電率が200以上と比較的大きく、温度補償用コンデンサ材料として優れた基本特性を有していることも確認できた。さらに、実施例1では、表面平滑性に優れることから、積層構造作製に好適な薄膜材料であることも確認できた。すなわち、実施例1により、ビスマス層状化合物のc軸配向膜の有効性が確認できた。

【0070】**実施例2**

本実施例では、実施例1で作製された薄膜コンデンサのサンプルを用いて、周波数特性および電圧特性を評価した。

【0071】

周波数特性は、以下のようにして評価した。コンデンササンプルについて、室温(25°C)にて周波数を1kHzから1MHzまで変化させ、静電容量を測定し、誘電率を計算した結果を図4に示した。静電容量の測定にはLCRメータを用いた。図4に示すように、特定温度下での周波数を1MHzまで変化させても、誘電率の値が変化しないことが確認できた。すなわち周波数特性に優れていることが確認された。

【0072】

電圧特性は、以下のようにして評価した。コンデンササンプルについて、特定の周波数(100kHz)下での測定電圧(印加電圧)を0.1V(電界強度5kV/cm)から5V(電界強度250kV/cm)まで変化させ、特定電圧下での静電容量を測定(測定温度は25°C)し、誘電率を計算した結果を図5に示

した。静電容量の測定にはL C R メータを用いた。図5に示すように、特定周波数下での測定電圧を5 Vまで変化させても、誘電率の値が変化しないことが確認できた。すなわち電圧特性に優れていることが確認された。

【0073】

実施例3

まず、[100]方位に配向しているSrTiO₃ 単結晶基板（厚さ0.3 m m）を準備し、この基板上に所定パターンのメタルマスクを施し、パルスレーザー蒸着法にて、内部電極薄膜としてのSrRuO₃ 製電極薄膜を膜厚100 nmで形成した（パターン1）。

【0074】

次に、パルスレーザー蒸着法にて、内部電極薄膜を含む基板の全面に、誘電体薄膜としてのCa_xSr_(1-x)Bi₄Ti₄O₁₅薄膜（誘電体薄膜）を、x=0で、実施例1と同様にして膜厚100 nmで形成した。

【0075】

次に、この誘電体薄膜上に所定パターンのメタルマスクを施し、パルスレーザー蒸着法にて、内部電極薄膜としてのSrRuO₃ 製電極薄膜を膜厚100 nmで形成した（パターン2）。

【0076】

次に、パルスレーザー蒸着法にて、内部電極薄膜を含む基板の全面に、再び、誘電体薄膜としての誘電体薄膜を前記と同様にして膜厚100 nmで形成した。

【0077】

これらの手順を繰り返して誘電体薄膜を5層積層させた。そして、最外部に配置される誘電体薄膜の表面をシリカで構成される保護層で被覆してコンデンサ素体を得た。

【0078】

次に、コンデンサ素体の両端部に、Agで構成される一対の外部電極を形成し、縦1 mm×横0.5 mm×厚さ0.4 mmの直方体形状の薄膜積層コンデンサのサンプルを得た。

【0079】

得られたコンデンササンプルの電気特性（誘電率、誘電損失、Q値、リーク電流、ショート率）を実施例1と同様に評価したところ、誘電率は200、tan δは0.02以下、損失Q値は50以上、リーク電流は $1 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 以下であり、良好な結果が得られた。また、コンデンササンプルの誘電率の温度特性を実施例1と同様に評価したところ、温度係数は-20 ppm/°Cであった。

【0080】

以上、本発明の実施形態および実施例について説明してきたが、本発明はこうした実施形態および実施例に何等限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々なる態様で実施し得ることは勿論である。

【0081】

以上説明してきたように、本発明によれば、たとえばLSIの近くに配置することが可能なほどにサイズが小型であり、高温でも特性変化が少なく、しかもバイアス依存性が少なく、大容量かつ低誘電損失で、たとえばデカップリングコンデンサやバイパスコンデンサなどのように電源ノイズ低減用薄膜コンデンサとして用いて好適なコンデンサを提供することができる。

請求の範囲

1. 電源に接続され、電源ノイズを低減するための電源ノイズ低減用薄膜コンデンサであって、

前記コンデンサが、誘電体薄膜を有し、

前記誘電体薄膜が、c軸が薄膜形成用基板面に対して実質的に垂直に配向しているビスマス層状化合物で構成され、

該ビスマス層状化合物が、組成式： $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ 、または $Bi_2A_{m-1}B_mO_{3m+3}$ で表され、前記組成式中の記号mが正数、記号AがNa、K、Pb、Ba、Sr、CaおよびBから選ばれる少なくとも1つの元素、記号BがFe、Co、Cr、Ga、Ti、Nb、Ta、Sb、V、MoおよびWから選ばれる少なくとも1つの元素であることを特徴とする電源ノイズ低減用薄膜コンデンサ。

2. 前記コンデンサが、電源と集積回路との間に並列に接続されるデカップリングコンデンサである請求項1に記載の電源ノイズ低減用薄膜コンデンサ。

3. 前記コンデンサが、電源と集積回路との間に並列に接続されるバイパスコンデンサである請求項1に記載の電源ノイズ低減用薄膜コンデンサ。

4. 前記コンデンサが、集積回路チップの近傍に配置される請求項2または3に記載の電源ノイズ低減用薄膜コンデンサ。

5. 前記コンデンサが、集積回路チップに接触して配置される請求項2～4のいずれかに記載の電源ノイズ低減用薄膜コンデンサ。

6. 前記コンデンサが、集積回路チップと回路基板との間に配置される請求項2～4のいずれかに記載の電源ノイズ低減用薄膜コンデンサ。

7. 前記コンデンサが、回路基板の凹部に埋め込んで装着される請求項2～4のいずれかに記載の電源ノイズ低減用薄膜コンデンサ。

8. 前記コンデンサが、回路基板の表面に装着される請求項2～4のいずれかに記載の電源ノイズ低減用薄膜コンデンサ。

9. 前記コンデンサが、回路基板の内部に一体化して形成される請求項2～4のいずれかに記載の電源ノイズ低減用薄膜コンデンサ。

1 0. 前記コンデンサが接続用ソケットの内部または表面に配置される請求項
2～4のいずれかに記載の電源ノイズ低減用薄膜コンデンサ。

1 1. 前記コンデンサは、前記薄膜形成用基板上に形成してある下部電極と、
前記下部電極の上に形成される前記誘電体薄膜と、前記誘電体薄膜の上に形成さ
れる上部電極とを有する請求項 1～1 0 のいずれかに記載の電源ノイズ低減用薄
膜コンデンサ。

1 2. 前記コンデンサは、電極を介して前記誘電体薄膜が複数積層してある積
層構造を有する請求項 1～1 0 のいずれかに記載の電源ノイズ低減用薄膜コンデ
ンサ。

1 3. 前記コンデンサは、ビスマス層状化合物の c 軸配向度が 80 %以上である
請求項 1～1 0 のいずれかに記載の電源ノイズ低減用薄膜コンデンサ。

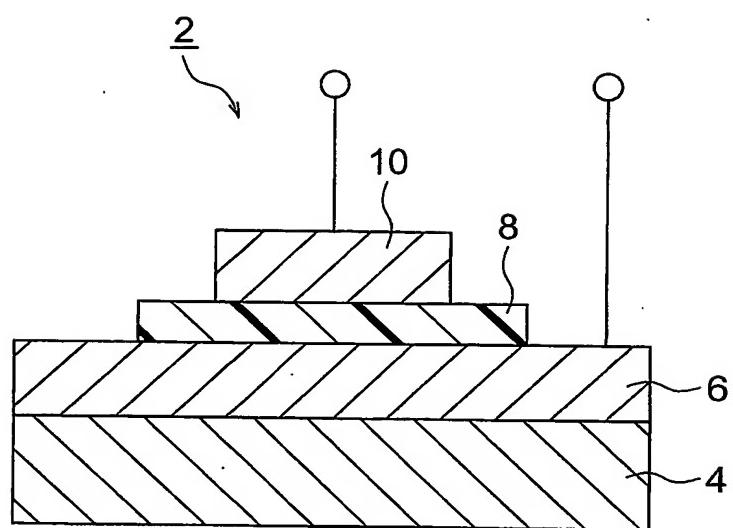
FIG. 1

FIG. 2

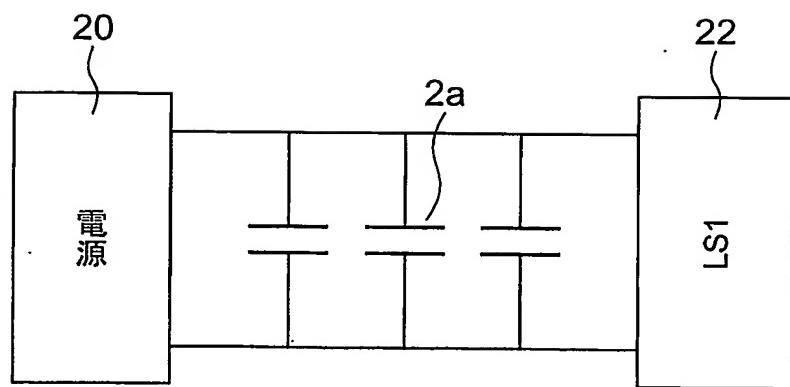


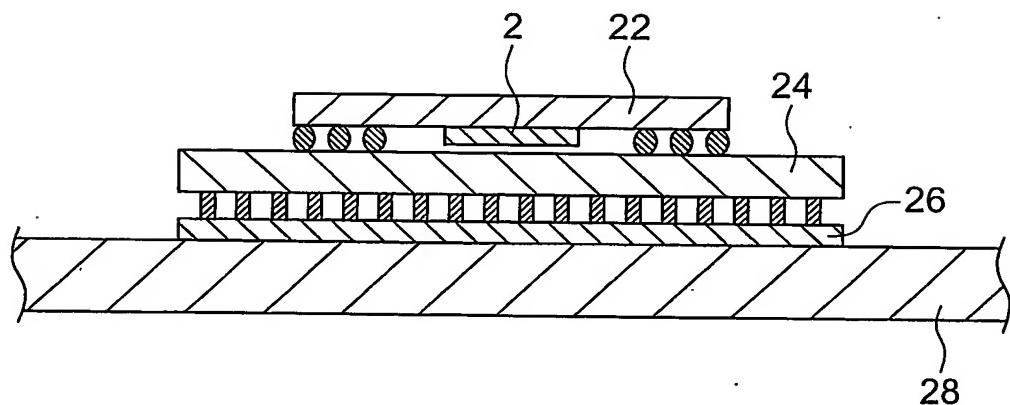
FIG. 3

FIG. 4

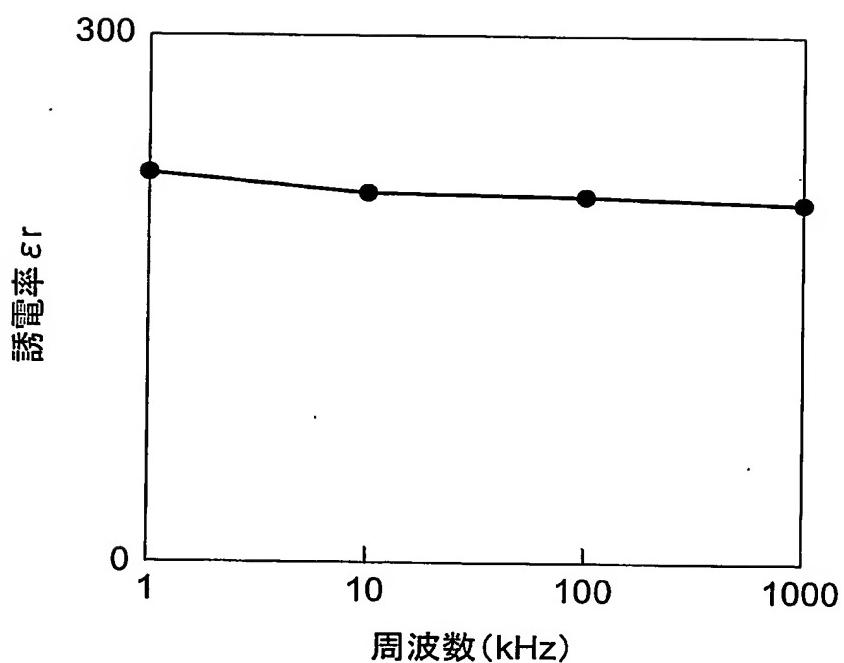
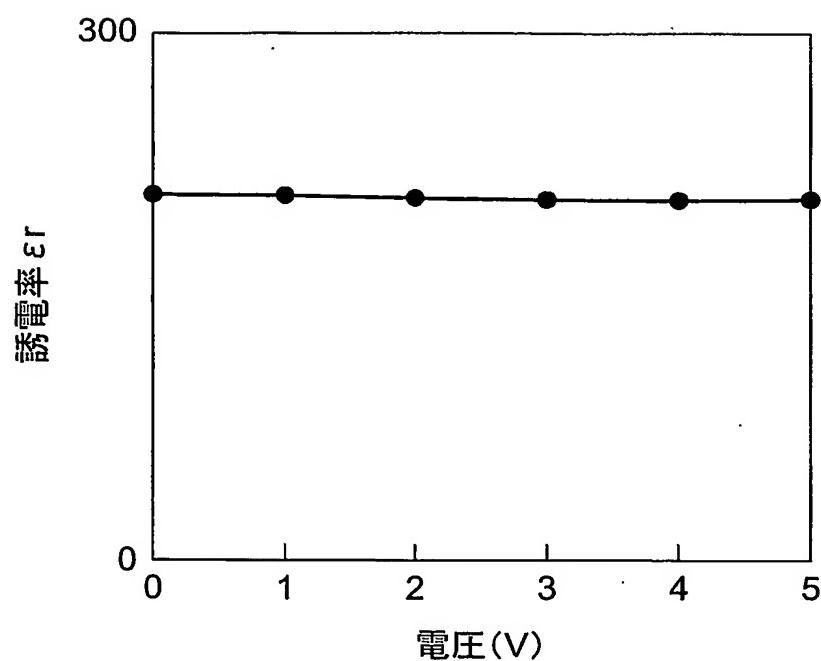


FIG. 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14305

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.C1⁷ H01G4/33

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.C1⁷ H01G4/33

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-169297 A (Sharp Corp.), 20 June, 2000 (20.06.00), Claims; Par. Nos. [0025] to [0041]; Fig. 6 (Family: none)	1-13
Y	JP 07-245236 A (Rohm Co., Ltd.), 19 September, 1995 (19.09.95), Par. Nos. [0038], [0040]; Fig. 1 & US 6052271 A1	1-13
Y	JP 10-294432 A (Sony Corp.), 04 November, 1998 (04.11.98), Par. Nos. [0031] to [0032]; Fig. 2 (Family: none)	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "B" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 February, 2004 (05.02.04)

Date of mailing of the international search report
17 February, 2004 (17.02.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14305

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 08-306865 A (NEC Corp.), 22 November, 1996 (22.11.96), Claims; Par. Nos. [0002] to [0004], [0010] to [0013]; Figs. 1, 7 (Family: none)	1-13
Y	JP 2001-15382 A (Kyocera Corp.), 19 January, 2001 (19.01.01), Claims; Par. No. [0004] (Family: none)	1-13
Y	JP 07-106198 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 21 April, 1995 (21.04.95), Claims & US 5459635 A1	12
Y	JP 08-253324 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 01 October, 1996 (01.10.96), Claims; Par. Nos. [0012], [0017] (Family: none)	1-13

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP03/14305

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' H01G 4/33

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' H01G 4/33

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2 0 0 0 - 1 6 9 2 9 7 A (シャープ株式会社) 2000.06.20, 特許請求の範囲, [0025]-[0041], 第6図 (ファミリーなし)	1-13
Y	J P 0 7 - 2 4 5 2 3 6 A (ローム株式会社) 1995.09.19, [0038], [0040], 第1図 & U S 6 0 5 2 2 7 1 A 1	1-13
Y	J P 1 0 - 2 9 4 4 3 2 A (ソニー株式会社) 1998.11.04, [0031]-[0032], 第2図 (ファミリーなし)	1-13

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.02.2004

国際調査報告の発送日

17.2.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

桑原 清

5R 9375

電話番号 03-3581-1101 内線 3565

C(続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 08-306865 A(日本電気株式会社)1996.11.22, 特許請求の範囲, [0002]—[0004], [0010]—[0013], 第1、7図(ファミリーなし)	1-13
Y	J P 2001-15382 A(京セラ株式会社)2001.01.19, 特許請求の範囲, [0004] (ファミリーなし)	1-13
Y	J P 07-106198 A(松下電器産業株式会社)1995.04.21, 特許請求の範囲&U.S. 5459635 A1	12
Y	J P 08-253324 A(住友金属鉱山株式会社)1996.10.01, 特許請求の範囲, [0012], [0017] (ファミリーなし)	1-13